

01-128063, May 12, 1982, PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL WITH IMPROVED  
 COLOR RETENTION. MIKIO KAWASAKI, 0030 1\*12

01-128063

L2: 20 of 49

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title material with improved sensitivity and color retention by incorporating a specified photosensitive particle in a photosensitive photographic emulsion, and by composing a sensitizing dye host crystal of a sensitizing dye having cyclodextrin or its derivative as a substituent.

01-128063

L2: 20 of 49

CONSTITUTION: The photosensitive photographic emulsion contains a photosensitive particle composed of the sensitizing dye host crystal and a silver salt particle capable of forming a latent image which has a conductive contact, namely a contact capable of transmitting an electron from the host crystal to the conduction band of a silver salt particle. The sensitizing dye host crystal is composed of the sensitizing dye having the cyclodextrin or its derivative as the substituent. The sensitizing dye is comprised by a cyanine dye, a merocyanine dye, a composite cyanide dye, a composite merocyanine dye, a hollow polar cyanine dye, a merocyanine dye, a diaryl dye and a hemioxanone dye. Thus, the photographic sensitive material with improved sensitivity and color retention is obtained.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平1-128063

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>  
G 03 C 1/12

識別記号 庁内整理番号  
7915-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)5月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 残色性の改良された写真感光材料

⑮ 特 願 昭62-286549

⑯ 出 願 昭62(1987)11月13日

⑰ 発 明 者 川 崎 幹 男 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑱ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

1. 発明の名称

残色性の改良された写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に感光性写真乳剤を有する写真感光材料であって、該感光性写真乳剤が増感色素ホスト結晶と該結晶とコンダクティブ・コンタクトを有する潜像形成可能な電子とから成る感光性粒子を含有し、かつ該増感色素ホスト結晶がシクロデキストリンもしくはその誘導体を置換基として有する増感色素により形成されていることを特徴とする写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は写真感光材料に関するものであり、さらに詳しくは高感度で残色性の改良された写真感光材料に関するものである。

(従来の技術)

近年、写真技術の発達に伴い、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化が強く望まれている。例え

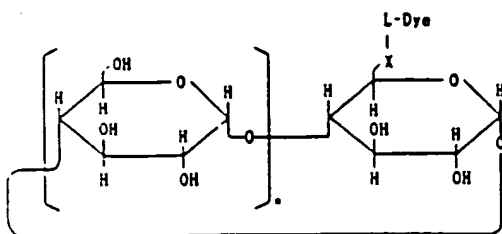
ばカメラ高速シャッター化、カラー及び黑白印刷等の迅速処理化、印刷業等におけるエレクトロニクス化や同時化、医療分野におけるX線の被曝放射線量低減化等、それぞれの分野の要望に応じた高感度化である。

このような動向の中で、写真感光乳剤の増感技術については、従来種々な研究開発が成され、数多くの有用な手段が見い出されており、その中の一つとして増感色素を用いた技術、いわゆる分光増感の効率を高めるための技術がある。

分光増感の効率を高めるための方法の一つとして色素の量を増し光吸収率を高くして利用し得る光量を多くしようとする考えがある。この場合分光増感に用いる色素の量を増やすことで光吸収率はもちろん増加する。しかし、残念なことに分光増感の効率は必ずしもそれに比例して高くはならず、ある点からはかえって低下をし始めることになる。これはLeersakersらの1937年の報告以来よく知られていた事実である。そこでこのジレンマの解決を思ったものとして色素を基質から遠いも



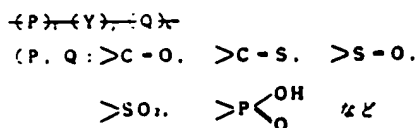
一般式 (II)



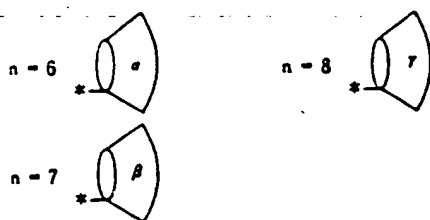
L : 連結基  
X : O, N, R, S  
n : 5 以上の整数

上記一般式 (II) において水酸基は O-アルキル化、(メチル化、エチル化など)、O-アシル化 (アセチル化、トシル化など) されていてもよく、またアミノ基、アルキルアミノ基 (メチルアミノ基など) アシルアミノ基 (アセチルアミノ基など) に変わっていてもよい。

また上記一般式 (I) 中、連結基は次式で表される。



を n の数に応じて次のように略記する。



次に増感色素としては、例えばシアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサゾール色素が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアン色素、および複合メロシアン色素である。これらの色素類には、塩基性異席環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核およびこれらの核に

Y : 置換あるいは無置換のアルキレン、

アリーレン、アラルキレン、2 個の複素環、芳香族炭素など (アルキレン、アラルキレンのメチレン基は、

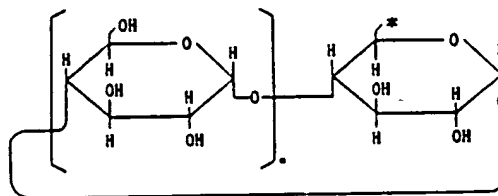


わっていてもよい。)

i, j, k : 0 または 1

また、R および R' は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル、アリール、アラルキル、1 個の複素環基を表す。)

以下に本発明に用いられる色素化合物の例を示すが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。なお以下の化合物例においてシクロデキストリン残基、



脂環式炭化水素環または芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアノール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ヘンズイミダゾール核、キノリン核などである。これらの核は、炭素原子上で置換されてもよい。

メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオピダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの 5-6 員異席環核を適用することが出来る。

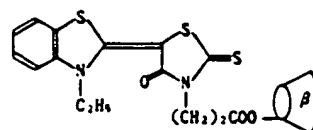
有用な増感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いられる増感色素としては、例えば西独特許 929,080 号、米国特許 2,231,658 号、同 2,493,743 号、同 2,503,776 号、同 2,519,001 号、同 2,912,329 号、同 3,656,959 号、同 3,672,397 号、同 3,694,217 号、同 4,025,349 号、同 4,046,572 号、英特許 1,242,538 号、

特公昭44-14030号、同52-24844号等に記載されたものを挙げることができる。また感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許1,939,201号、同2,072,908号、同2,739,149号、同2,945,763号、英国特許505,979号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができる。さらに、赤感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許2,269,234号、同2,270,378号、同2,442,710号、同2,454,629号、同2,776,280号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができる。更にまた米国特許2,213,995号、同2,493,748号、同2,519,001号、西独特許929,080号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素を感光性ハロゲン化銀乳剤または赤感光性ハロゲン乳剤に有利に用いることができる。

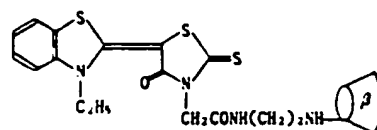
さらには、F.M.ハーマ著“ヘテロ環化合物・シアニン染料と関連化合物”、ジョン・ウィレー・アンド・サンズ(ニューヨーク、ロンドン)社、1964年刊に記載されている色素やアゾ色素、アントラキノ色素などが使用でき、またオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、アゾ染料などが用いられる。

## 例示化合物

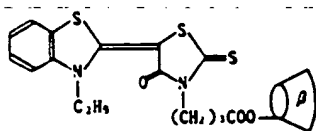
(1)



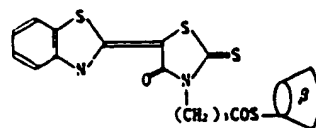
(2)



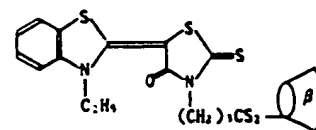
(3)



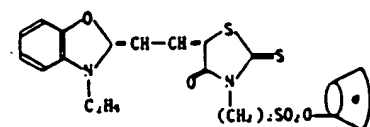
(4)



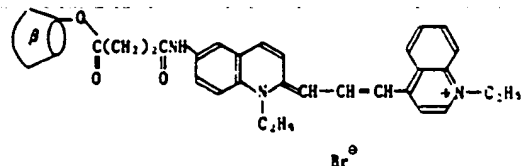
(5)



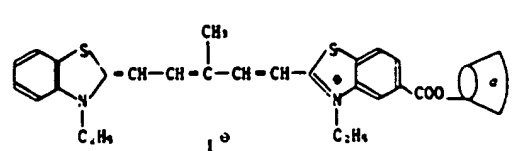
(6)



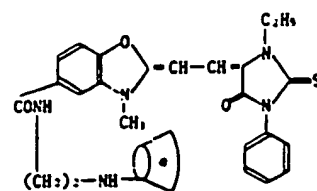
(7)



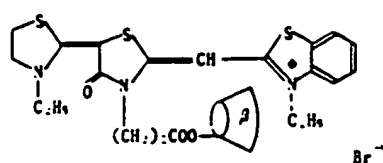
(8)



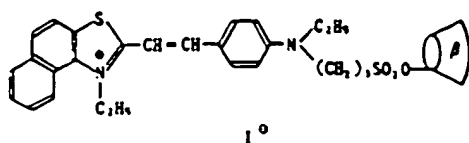
(9)



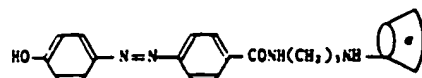
(10)



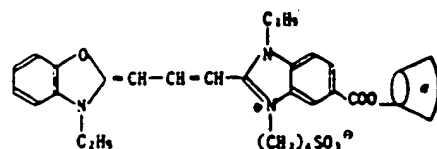
(11)



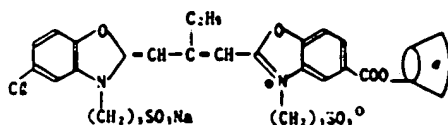
(12)



(13)



(14)



などの方法がある。

これらの方法については下記の文献等に詳しく記載されている。R.ブレスローおよびL.E.オーバーマン、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ 92(1970)第1075頁; Y.マツイ、T.ヨコイおよびE.モチダ、ケミストリー・レターズ(1976)第1037号頁(R. Breslow and L.E. Overman J. Am. Chem. Soc., 92, 1075 (1970); Y. Matsui, T. Yoko and E. Motoda Chem. Lett., 1037 (1976))

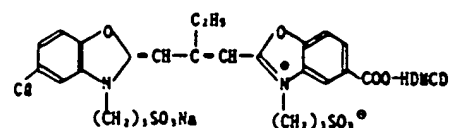
この色変化合物の合成において、シクロデキストリンと色変とをモル比1:1~1:6で反応させるのが好ましい。本発明においてこのモル比で両者の結合した色変化合物が好ましいがモル比1:1のものがより好ましい。

以下に本発明に用いられる色変化合物の合成例を記す。

#### 例示化合物(1)の合成

ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 0.25gのピリジン10ml溶液に、室温下でp-トルエンスルホン酸5mg、F.M.ハマー著「ヘテロ環化合物・シア

(15)



これらの色変化合物は、色変部分を合成した後、シクロデキストリン部分を連結する方法、逆にシクロデキストリンを連結した中間体を合成した後、それを用いて色変化を行う方法のいずれを用いても可能である。

この色変化合物を調製するに当り、色変に、シクロデキストリンもしくはその誘導体を導入する方法はシクロデキストリンのヒドロキシ基と直接反応させてエステル結合やエーテル結合を形成する方法、またシクロデキストリンのヒドロキシ基をアリアルスルホナートに変えた後、カルボキシラートと反応させてエステル結合を形成する方法、アリアルスルホナートをさらにアミノ基に変える方法、アミノ基からさらにアミド結合を形成する

ニン染料と関連化合物 - ジョン・ウィレー・アンド・サンズ(ニューヨーク、ロンドン)社1964年刊に記載されている方法と同様の方法により合成した。

3-カルボキシエチル・5-(3-エチルベンゾチアゾリン・2-イリデン)ロダニン0.37gおよびβ-シクロデキストリン1.38gを加え、2日間攪拌する。反応液を濃縮し、ろ液を蒸留して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(アセトニトリル・メタノール・水)およびセファデックス LH-20(商品名、ファーマシア・ファイン・ケミカルズ社製)(メタノール)によるカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、例示化合物(1)を163mg得た。

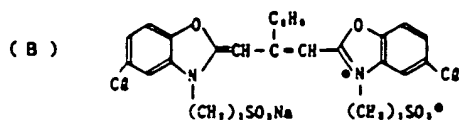
収率 11%

融点 > 300℃

#### 例示化合物(2)の合成

前記の「ヘテロ環化合物・シアニン染料と関連化合物」に記載されている方法と同様の方法により合成した、3-カルボキシメチル・5-(3-エチルベンゾチアゾリン・2-イリデン)ロダニン3.5gのジメ

なお比較色素としては下記の色素 (B) による試料 No. 5 を用いた。



第2表

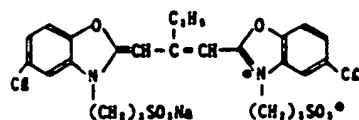
	試料No.	使用色素	カブリ	相対感度
比較	5	B	0.04	100
本発明	6	(14)	0.03	140

第2表から明らかなように本発明の試料は比較試料に比べ著しい増感効果が認められた。

## 実施例3

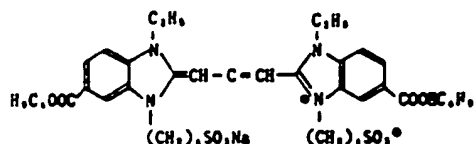
60℃、pAg=8.0、pH=2.0にコントロールしつつ、ダブルジェット法で平均粒径0.20 $\mu$ mの灰化量2.0モル%を含む灰臭化単分散立方晶乳剤を得た。この乳剤の一部をコアとして用い、以下のようになり成長させた。即ちこのコア粒子とゼラチンを含む溶液に40℃、pAg9.0、pH9.0でアンモニア性

リウム、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムおよび下記増感色素 (C)、(D) を加え最速に化学増感を行い、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3 $\alpha$ ,7-テトラザインデン2 $\times$ 10<sup>-4</sup>モル/ハロゲン化銀1モルで安定化した。増感色素 (C)



500mg/ハロゲン化銀1モル

## 増感色素 (D)



20mg/ハロゲン化銀1モル

更に乳剤増感剤として、ハロゲン化銀1モル当たり $\alpha$ -ブチル-カテコール 400mg、ポリビニルピロリドン (分子量 10,000) 1.0g、ステレン・

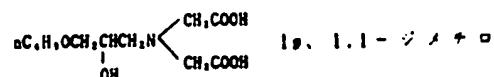
硝酸銀溶液と灰化カリウムと臭化カリウムを含む溶液とをダブルジェット法で加え、灰化量を30モル%含む第1被覆層を形成した。そして更にpAg=9.0、pH=9.0でアンモニア性硝酸銀溶液と臭化カリウム溶液とをダブルジェット法で添加して第2被覆層を形成し、平均粒径0.50 $\mu$ mの立方晶単分散臭化銀乳剤を調製し、E-7とした。この乳剤の平均灰化量含有量は2.2モル%であった。

E-7と同様の方法で、アンモニア性硝酸銀溶液とハライド溶液の添加時間・流量を変え、平均灰化量含有量が2.0モル%、平均粒径が1.0 $\mu$ mの乳剤E-8をそれぞれ調製した。

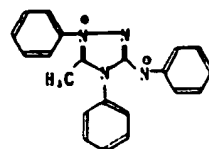
次に通常の養蚕法により脱塩を行った。即ち40℃に保ち、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物と硫酸マグネシウムの水溶液を加え、養蚕させた。上澄液を除去後、更に40℃の純水を加え、再び硫酸マグネシウム水溶液を加え養蚕させ、上澄液を除去し、ゼラチン水溶液中に再分散させた。

E-7、E-8に対して、それぞれ塩化金酸カ

無水マレイン酸共重合体 2.5g、ポリエチレンアクリレート (分子量250000) 2.5g、トリメタロールプロパン 10g、ジエチレングリコール 5g、ニトロフェニル-トリフェニルファスファニウムクロライド 50mg、1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム 4g、2-メルカプトベンゾイミダゾール-5-スルホン酸ソーダ 15mg、2-メルカプトベンゾチアゾール 10mg、



ル-1-ブロム-1-ニトロメタン 10mg、



60mg等を加えた。

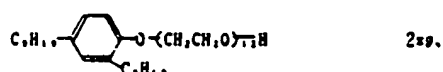
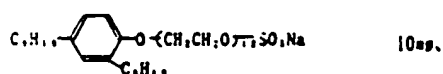
(塗布試料の調製)

増着性を良好にするための下引層を両面に有するポリエチレンテレフタレート支持体の片面に、支持体背面から第3層に示す如く増感色素を塗布させて実施例-1と全く同様の方法で作成した乳剤層、次いでE-7とE-8乳剤を3:2で混合した乳剤層、更に保護層の順になるように、塗布速度120mm/minで3層同時に重層塗布し、2分30秒で乾燥した。

更にもう一方の面にも同様に塗布して第3層に示す試料No.7~No.12を得た。

なお、片面当り保護層のゼラチン量は1.2g/m<sup>2</sup>、E-7とE-8乳剤を混合した乳剤層の重量2.0g/m<sup>2</sup>、ゼラチン量1.8g/m<sup>2</sup>、また本発明に係る乳剤層の重量0.2g/m<sup>2</sup>、ゼラチン量0.5g/m<sup>2</sup>であった。

保護層添加剤としては、下記の化合物を加えた。即ちゼラチン1g当り、



加えた。

(感度の測定方法)

試料をX線写真用増感紙K0-125(コニカ株式会社製)ではきみ、距離を定めて80kVの管電圧でX線を照射し、下記現像液を用いてローラ露過型自動現像機IX-500(コニカ株式会社製)で35で、30秒間現像処理し、定着、乾燥して現像処理を完了した。

(現像液)

亜硫酸カリウム	70g
ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸三ナトリウム	8g
1,4-ジヒドロキシベンゼン	28g
硝酸	10g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.04g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.01g
メタ重亜硫酸ナトリウム	5g
酢酸(90%)	13g
トリエチレングリコール	15g

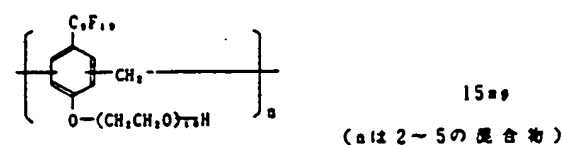
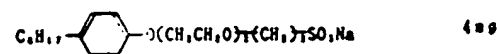
塩化ナトリウム 10mg

ホルムアルデヒド 3mg

グリオキザール 2mg

2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-

トリアジンナトリウム塩 3mg

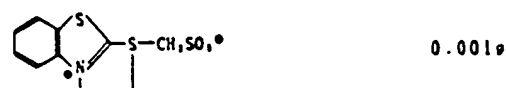


平均粒径5μmのポリメチルメタクリレートから成るフット剤7mg、

平均粒径0.013μmのコロイダルシリカ70mg等を

1-フェニル-3-ピラゾリドン 1.2g

5-ニトロインダゾール 0.2g



グルタルアルデヒド 4.0g

エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム 2.0g

臭化カリウム 4.0g

5-ニトロベンゾイミダゾール 1.0g

1gの水溶液にし、水酸化カリウムpH10.50の液とした。

(定着液)

チオ硫酸ナトリウム-5水塩 45g

エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム 0.5g

チオ硫酸アンモニウム 150g

無水亜硫酸ナトリウム 8g

酢酸カリウム 16g

硫酸アルミニウム10~18水塩 27g



硫酸 (50wt%)	6g
クエン酸	1g
硫酸	7g
水酢酸	5g

1gの水溶液にして水酢酸を添加しpH4.0の液とした。

上記のようにして現像比較試料について感度評価をした。感度は試料No1のカブリ+1.0の黒化濃度を与えるX線量の逆数を100とした相対感度で示した。

(MTFの測定)

得られた試料を感度の測定と同様に増感紙E-125を用い、矩形波チャートを撮影し、コントラスト法によりコニカマイクロデンシトメーターM-5型(コニカ株式会社製)を用い、アパーチャサイズは矩形波の平行方向に300 $\mu$ 、直角方向に25 $\mu$ で拡大倍率は20倍でMTFを測定した。尚、MTFは室内周波数2.0本/mmの値を示した。MTF値は値が高い程解像性が高いことを示す。(残色性の評価)

得られた試料(20cm $\times$ 30cm)を赤光にて、上記自動現像および処理剤で処理した後、フィルムの色汚染を目視にて評価した。○は良好、△は普通、×は使用に耐えない程悪いことを示したものである。

(結果)

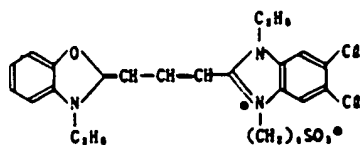
本発明の試料は、第3表のデータから理解されるように、感度が高く、またMTF値が高く、従って解像性が良好でしかも残色性が改良されている。

第3表

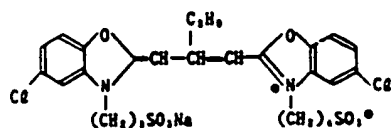
試料No	増感色素	感度	MTF値	残色性	備考
7	E	100	0.40	×	比較
8	例示化合物(11)	105	0.52	○	本発明
9	F	100	0.42	×	比較
10	例示化合物(12)	108	0.55	○	本発明
11	例示化合物(11) +例示化合物(12)	107	0.54	○	本発明
12	例示化合物(13)	110	0.56	○	本発明

以下余白

増感色素 E



増感色素 F



実施例 4

実施例 3 で作製した試料を実施例 3 と同様に露光し、以下の処理を行った。

処理は次の工程に従い、全処理時間が45秒である第1図に示したローラー搬送型の自動現像機を用いて行った。

	処理温度	処理時間
挿入	-	1.2秒
現像+洗い	35℃	14.6秒
定着+洗い	33℃	8.2秒

水洗+送り	25℃	7.2秒
スライズ	40℃	5.7秒
乾燥	45℃	8.1秒
合計	-	45.0秒

尚、第1図に示した自動現像機の構成は、前述のとおりであるが、本実施例では特に、次のような仕様とした装置を用いた。

即ち本例では、ローラーとしてゴムローラーを用い、その材質は、送り部分はシリコンゴム(硬度43度)、処理液中はエチレンプロピレンゴムの一種であるEPDM(硬度46度)とした。該ローラーの表面粗さRa $\mu$ m=4 $\mu$ m、ローラーの本数は現像部で6本、乾本数84本とした。対向ローラーの数は51本であり、対向ローラー数/乾ローラー数の比は51/84=0.61である。現像液補充量は20ml/四切、定着液補充量は45ml/四切、水洗水量は1.5l/minとした。乾燥部の風量は11m<sup>3</sup>/min、ヒーター容量は3kW(200V)のものを用いた。

全処理時間は前述のとおり45秒である。

現像液および定着液は実施例 3 に用いたものを

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

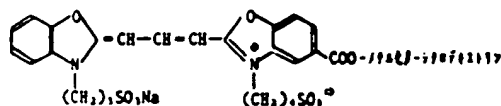
(イ) 第4頁16行～17行の「シクロヘキサミロース」を「シクロヘキサアミロース」と補正する。

(ロ) 第6頁8行「期待される。」と9行「本発明において」の間に下記を挿入する。

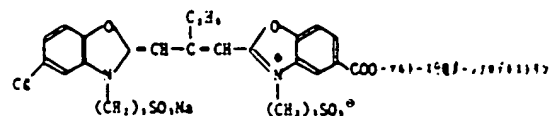
「さらに三塩オーション（後）が開発したメチル化 $\beta$ -シクロデキストリン（溶解度100g/100ml H<sub>2</sub>O以上、25℃）やグリコース、マルトース、マルトトリオース等を $\alpha$ -1, 6結合で結合した $\beta$ -シクロデキストリンもある。例えばマルトース分岐 $\beta$ -シクロデキストリンの溶解度は200g/100ml H<sub>2</sub>O以上、25℃であり、多くの利点が期待される。」

(ハ) 第16頁例示化合物(15)の後に下記例示化合物(16)(17)を追加する。

(16)



(17)



(ニ) 第21頁12行「20 $\mu$ m以上」を「2.0 $\mu$ m以上」と補正する。

(ホ) 第44頁第3段に下記試料No.13、14を追加する。

試料No.	増感色素	感度	MTF値	脱色性	備考
13	例示化合物(16)	106	0.54	○	本発明
14	例示化合物(17)	109	0.55	○	本発明